

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2005 年 9 月 22 日 (22.09.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/087965 A1(51) 国際特許分類⁷: C22C 38/00, 38/06,
38/58, C21D 9/46, C23C 2/02, 2/06

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/003805

(22) 国際出願日: 2005 年 2 月 28 日 (28.02.2005)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2004-069368 2004 年 3 月 11 日 (11.03.2004) JP(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 新日本製鐵株式会社 (NIPPON STEEL CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1008071 東京都千代田区大手町二丁目 6 番 3 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 谷口 裕一

(TANIGUCHI, Hirokazu) [JP/JP]; 〒4768686 愛知県東海市東海町5-3 新日本製鐵株式会社 名古屋製鐵所内 Aichi (JP). 野中 俊樹 (NONAKA, Toshiki) [JP/JP]; 〒4768686 愛知県東海市東海町5-3 新日本製鐵株式会社 名古屋製鐵所内 Aichi (JP). 松村 賢一郎 (MATSUMURA, Kenichiro) [JP/JP]; 〒4768686 愛知県東海市東海町5-3 新日本製鐵株式会社 名古屋製鐵所内 Aichi (JP). 安田 裕喜 (YASUDA, Yuki) [JP/JP]; 〒4768686 愛知県東海市東海町5-3 新日本製鐵株式会社 名古屋製鐵所内 Aichi (JP).

(74) 代理人: 青木 篤, 外(AOKI, Atsushi et al.); 〒1058423 東京都港区虎ノ門三丁目 5 番 1 号 虎ノ門 3 7 森ビル 青和特許法律事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT,

[続葉有]

(54) Title: ZINC HOT DIP GALVANIZED COMPOSITE HIGH STRENGTH STEEL PLATE EXCELLENT IN FORMABILITY AND BORE-EXPANDING CHARACTERISTICS AND METHOD FOR PRODUCTION THEREOF

(54) 発明の名称: 成形性および穴拡げ性に優れた溶融亜鉛めっき複合高強度鋼板およびその製造方法

(57) Abstract: A zinc hot dip galvanized composite high strength steel plate excellent in formability and bore-expanding characteristics, which has a steel plate containing 0.01 to 0.3 % of C, 0.005 to 0.6 % of Si, 0.1 to 3.3 % of Mn, 0.001 to 0.06 % of P, 0.001 to 0.01 % of S, 0.01 to 1.8 % of Al and 0.0005 to 0.01 % of N, and having a metal structure comprising a ferrite structure and a tempered martensite structure accounting for 5 to 60 area %; and a method for producing the above zinc hot dip galvanized composite high strength steel plate which comprises subjecting a slab containing the above components to hot rolling and then cold rolling, heating the resulting product in a heating process for zinc hot dip galvanizing to $A_{c1} - A_{c3} + 100^{\circ}\text{C}$, holding at the temperature for 30 seconds to 30 minutes, cooling to 450 to 600 $^{\circ}\text{C}$ at a cooling rate of 1 $^{\circ}\text{C/s}$ or more, subjecting the resulting product to zinc hot dip galvanizing at this temperature, cooling the dipped product to a temperature of a martensitic transformation point or lower at a cooling rate of 1 $^{\circ}\text{C/s}$ or more, holding the cooled product at 200 to 500 $^{\circ}\text{C}$ for 1 second to 5 minutes, and then cooling the product to 100 $^{\circ}\text{C}$ or lower at a cooling rate of 5 $^{\circ}\text{C/s}$ or more.

(57) 要約:

本発明は、成形性及び穴拡げ性に優れた溶融亜鉛めっき複合高強度鋼板とその製造方法である。鋼板は、C : 0.01~0.3%、Si : 0.005~0.6%、Mn : 0.1~3.3%、P : 0.001~0.06%、S : 0.001~0.01%、Al : 0.01~1.8%、N : 0.0005~0.01%を含み、金属組織がフェライトと面積率で5%以上60%以下の焼戻しマルテンサイトからなる。製造方法は、上記成分を含むスラブを熱延後冷延し、溶融亜鉛めっき加熱工程にて $A_{c1} \sim A_{c3} + 100^{\circ}\text{C}$ に加熱し、30秒~30分保持後、1 $^{\circ}\text{C/s}$ 以上の冷却速度で450~600 $^{\circ}\text{C}$ に冷却し、この温度で溶融亜鉛めっき処理後、1 $^{\circ}\text{C/s}$ 以上の冷却速度でマルテンサイト変態点以下の温度まで冷却し、200 $^{\circ}\text{C}$ 以上500 $^{\circ}\text{C}$ 以下で1秒~5分保持後、5 $^{\circ}\text{C/s}$ 以上の冷却速度で100 $^{\circ}\text{C}$ 以下まで冷却する。

WO 2005/087965 A1



LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI,
NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,
SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,
UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護
が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA,
SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ,
BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE,
BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU,

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

成形性および穴抜け性に優れた溶融亜鉛めっき複合高強度鋼板およびその製造方法

技術分野

本発明は、成形性および穴抜け性に優れた溶融亜鉛めっき複合高強度鋼板およびその製造方法に関する。

背景技術

近年、自動車の燃費向上、車体軽量化がより一層要求されつつあり、軽量化のために高強度鋼板のニーズが高まっている。しかし、この高強度鋼板は強度の上昇に伴い成形が困難となり、特に、鋼材の伸びが低下する。これに対し、最近では強度と伸びの双方が高いＴＲＩＰ鋼（高残留オーステナイト鋼）が自動車の骨格部材に使用されるようになってきている。

しかし、従来のＴＲＩＰ鋼は１％を超えるＳｉを含有するために、めっきが均一に付着しにくく、適用可能な部材は限定される。更に、残留オーステナイト鋼において高強度を維持するためには多量のＣ添加が必要であり、ナゲット割れ等の溶接上の問題があった。このため、Ｓｉ量低減を目的とした溶融亜鉛めっき高強度鋼板が特開２０００－３４５２８８号公報で提案されている。しかし、この技術ではめっき性と延性の向上は望めるものの、前述した溶接性の改善は望めない上に、 $TS \geq 980 \text{ MPa}$ のＴＲＩＰ鋼では非常に高い降伏応力となるため、プレス時などで形状凍結性が悪化するという問題があった。そこで、ＤＰ鋼（複合組織鋼）で上記問題を解決すべく本発明者らは先に特願２００３－２３９０４０号公報にて

、S i，A l，T S バランスを特定の範囲とし、降伏応力の低いD P 鋼で、これまで以上の伸びが確保できる溶融亜鉛めっき高強度鋼板を工業的に製造できる技術を提案した。

ところが、最近においては、部材によっては加工穴部を拡張してフランジを形成させるバーリング加工が行われる部材も少なくなく、穴拡張性も重要な特性として併せ持つ鋼板が要求されて始めている。この要望に対し上述した特許文献2で提案したようなフェライト+マルテンサイトのD P 鋼では、マルテンサイトとフェライトとの強度差が大きいことから、穴拡張性が劣るという問題を抱えている。

発明の開示

本発明は、上述した従来の問題を解決し、成形性および穴拡張性に優れた溶融亜鉛めっき複合高強度鋼板およびその製造方法を工業的規模で実現することを目的とするものである。

本発明者らは、成形性、めっき密着性および穴拡張性に優れた溶融亜鉛めっき複合組織高強度鋼板とその製造方法について鋭意検討した結果、D P 鋼において、鋼成分の最適化、すなわち、S i 量の低減、A l を代替元素とすることで溶融亜鉛めっきの密着性を向上させ、しかもS i とA l の関係式を特定すると共にC，M n の添加量を制限することで強度と伸びの双方に優れる材質特性を持たせることができ、加えて溶融亜鉛めっき工程後に、必要な加熱処理を施すことで、穴拡張性や脆性に安定した材質が得られることを見いだした。このような技術思想により設計された鋼板は、降伏応力の低いD P 鋼において、従来の残留オーステナイト鋼に準ずるフェライトと面積率で5%以上60%以下の焼戻しマルテンサイトを主体とした金属組織とすることで、これまで以上の伸びが確保でき、穴拡

げ性に優れる溶融亜鉛めっきに最適なD P組織を得ることができることを見いだした。

更に、本発明においては、遅れ破壊や二次加工脆性の問題が生じないように、不可避免的に含まれる5%以下の残留オーステナイトを許容しても構わない。本発明は上述した技術思想に基づくもので、その要旨は次の通りである。

(1) 質量%で、C : 0.01 ~ 0.3%、Si : 0.005 ~ 0.6%、Mn : 0.1 ~ 3.3%、P : 0.001 ~ 0.06%、S : 0.001 ~ 0.01%、Al : 0.01 ~ 1.8%、N : 0.0005 ~ 0.01%を含有し、残部Feおよび不可避免的不純物からなり、金属組織がフェライトと面積率で5%以上60%以下の焼戻しマルテンサイトからなることを特徴とする成形性および穴拡張性に優れた溶融亜鉛めっき複合高強度鋼板。

(2) 前記溶融亜鉛めっき複合高強度鋼板が、質量%で、更に、Mo : 0.05 ~ 0.5%、V : 0.01 ~ 0.1%、Ti : 0.01 ~ 0.2%、Nb : 0.005 ~ 0.05%、Cu : 1.0%以下、Ni : 1.0%以下、Cr : 1.0%以下、Ca : 0.0003 ~ 0.005%、REM : 0.0003 ~ 0.005%、B : 0.0003 ~ 0.002%のうちの1種または2種以上を含有することを特徴とする(1)記載の成形性および穴拡張性に優れた溶融亜鉛めっき複合高強度鋼板。

(3) 更に、前記溶融亜鉛めっき複合高強度鋼板が、Alを質量%で、0.25 ~ 1.8%の範囲で、Si, Alの質量%と、狙いの引張強度(TS)が下記1式を満足することを特徴とする(1)または(2)記載の成形性および穴拡張性に優れた溶融亜鉛めっき複合高強度鋼板。

$$(0.0012 \times [\text{TS 狙い値}] - 0.29 - [\text{Si}]) / 1.45 < \text{Al} < 1.5 - 3 \times [$$

Si] . . . 1 式

[TS 狙い値] : 鋼板の引張強度設計値 (MPa)、[Si] : Si 質量%、Al : Al 質量%

(4) 質量%で、C : 0.01 ~ 0.3%、Si : 0.005 ~ 0.6%、Mn : 0.1 ~ 3.3%、P : 0.001 ~ 0.06%、S : 0.001 ~ 0.01%、Al : 0.01 ~ 1.8%、N : 0.0005 ~ 0.01%を含有し、残部Feおよび不可避免的不純物からなるスラブを熱延後冷延し、溶融亜鉛めっき加熱工程にてAc₁ ~ Ac₃ + 100℃の温度に加熱し、30秒 ~ 30分保持後、1℃/s以上の冷却速度で450 ~ 600℃の温度に冷却し、次いでこの温度で溶融亜鉛めっき処理を施し、その後1℃/s以上の冷却速度でマルテンサイト変態点以下の温度まで冷却した後、200℃以上500℃以下の温度に1秒 ~ 5分保持した後、5℃/s以上の冷却速度で100℃以下まで冷却することによりフェライトと面積率で5%以上60%以下の焼戻しマルテンサイトからなる金属組織を有することを特徴とする成形性および穴抜け性に優れた溶融亜鉛めっき複合高強度鋼板の製造方法。

(5) 前記溶融亜鉛めっき処理後に、合金化処理を施すことを特徴とする(4)記載の成形性および穴抜け性に優れた溶融亜鉛めっき複合高強度鋼板の製造方法。

(6) 前記亜鉛めっき層または合金化亜鉛めっき層上に、更に、クロメート処理、無機皮膜処理、化成処理、樹脂皮膜処理の何れか1種または2種以上の後処理を施すことを特徴とする(4)または(5)記載の成形性および穴抜け性に優れた溶融亜鉛めっき複合高強度鋼板の製造方法。

(7) 前記溶融亜鉛めっき複合高強度鋼板が、質量%で、更に、Mo : 0.05 ~ 0.5%、V : 0.01 ~ 0.1%、Ti : 0.0

1 ～ 0.2 %、Nb : 0.005 ～ 0.05 %、Cu : 1.0 % 以下、Ni : 1.0 % 以下、Cr : 1.0 % 以下、Ca : 0.0003 ～ 0.005 %、REM : 0.0003 ～ 0.005 %、B : 0.0003 ～ 0.002 % のうちの 1 種または 2 種以上を含有することを特徴とする (4) ～ (6) の何れかの項に記載の成形性および穴抜け性に優れた溶融亜鉛めっき複合高強度鋼板の製造方法。

(8) 更に、前記溶融亜鉛めっき複合高強度鋼板が、Al を質量 % で、0.25 ～ 1.8 % の範囲で、Si, Al の質量 % と、狙いの引張強度 (TS) が下記 1 式を満足することを特徴とする (4) ～ (7) の何れかの項に記載の成形性および穴抜け性に優れた溶融亜鉛めっき複合高強度鋼板の製造方法。

$$(0.0012 \times [\text{TS 狙い値}] - 0.29 - [\text{Si}]) / 1.45 < \text{Al} < 1.5 - 3 \times [\text{Si}] \dots 1 \text{ 式}$$

[TS 狙い値] : 鋼板の引張強度設計値 (MPa)、[Si] : Si 質量 %、Al : Al 質量 %

(9) 前記冷延から溶融亜鉛めっき加熱工程の間に、Ni, Fe, Co, Sn, Cu のうちの 1 種または 2 種以上のプレめっきを鋼板片面当たり 0.01 ～ 2.0 g/m² 施すことを特徴とする (4) ～ (8) の何れかの項に記載の成形性および穴抜け性に優れた溶融亜鉛めっき複合高強度鋼板の製造方法。

(10) 前記プレめっきの前に鋼板を酸洗処理を施すことを特徴とする (9) 記載の成形性および穴抜け性に優れた溶融亜鉛めっき複合高強度鋼板の製造方法。

発明を実施するための最良の形態

先ず、本発明に規定する溶融亜鉛めっき複合高強度鋼板の成分および金属組織の限定理由について説明する。

Cは、強度確保とマルテンサイト組織の安定化の基本元素として、必須の成分である。Cが0.01%未満では強度が確保できず、またマルテンサイト相が形成されない。一方、0.3%を超えると、強度が上がり過ぎ、延性が不足すると共に溶接性が劣化する。従って、Cの範囲は0.01~0.3%、好ましくは0.03~0.15%である。

Siは、強度と延性を確保するために添加される元素であるが、0.6%を超える添加により溶融亜鉛めっき性が劣化する。このため、Siの範囲は0.005~0.6%とし、更に溶融亜鉛めっき性を重視する場合には0.1%以下が好ましい。

Mnは、強度確保の観点から添加が必要であることに加え、炭化物の生成を遅らせる元素であり、オーステナイトの生成に必要な元素である。Mnが0.1%未満では強度が満足されない。また、Mnが3.3%を超える添加ではマルテンサイトが増加し過ぎ強度上昇を招くと共に強度にバラツキが大きくなる他、延性が不足し工業材料として使用できない。このため、Mnの範囲は0.1~3.3%とした。

Pは、鋼板の強度を上げる元素として必要な強度レベルに応じて添加するが、添加量が多いと粒界に偏析するため局部延性を劣化させ、同時に溶接性をも劣化させるので、Pの上限値は0.06%とした。一方、Pの下限は精錬のコストアップを回避するため0.001%とした。

また、Sは、MnSを生成することで局部延性、溶接性を劣化させる元素であり、鋼中に存在しない方が好ましい元素であるため上限を0.01%としたが、下限は精錬のコストアップを回避するため0.001%とした。

Alは、フェライト生成を促進させるために必要な元素であり、

延性向上に有効であり、かつ多量の添加でも溶融亜鉛めっき性を阻害することはない、しかも脱酸元素としても作用する。従って、延性向上の観点から A l は 0.01% 以上含有させる必要があるが、A l を過度に添加しても上記効果は飽和し、却って鋼を脆化させると同時に溶融亜鉛めっき性を低下させるため、その上限 1.8% とした。鋼板強度を確保する観点から 0.25% 以上 1.8% 以下の添加が好ましい。

N は、不可避免的に含まれてくる元素であるが、多量に含有する場合には時効性を劣化させるのみならず、A l N 析出量が多くなって A l 添加の効果を減少させるので 0.01% 以下の含有が望ましい。また、不必要に N を低減することは製鋼工程でのコストが増大するので、0.0005% 以上に制御することが好ましい。

本発明において、更に高い強度を必要とする場合、めっき密着性改善のために S i の代替として多量に A l を添加する場合には、特に $0.25\% \leq A l \leq 1.8\%$ の場合に、A l, S i と T S バランスを次の 1 式の範囲にすることで十分なフェライトを確保することができ、一層の溶融亜鉛めっき性と延性の両方が確保できる。

$(0.0012 \times [TS \text{ 狙い値}] - 0.29 - [Si]) / 1.45 < A l < 1.5 - 3 \times [Si]$. . . 1 式

ただし、上記 1 式で、[TS 狙い値] は鋼板の引張強度設計値 (M P a)、[Si] は S i 質量%、A l は A l 質量%を意味するものである。

更に、本発明では上記成分に加え、更に、M o : 0.05 ~ 0.5%、V : 0.01 ~ 0.1%、T i : 0.01 ~ 0.2%、N b : 0.005 ~ 0.05%、C u : 1% 以下、N i : 1% 以下、C r : 1% 以下、C a : 0.0003 ~ 0.005%、R E M : 0.0003 ~ 0.005%、B : 0.0003 ~ 0.002% のうち

の1種または2種以上を添加することができる。

Mnは、鋼板の強度と焼入れ性に効果があり、0.05%未満ではMn特有の焼入れ性の効果が発揮できず、十分なマルテンサイトが形成されず強度が不足する。一方、0.5%以上の添加はフェライト生成を抑制し延性を劣化し、同時にめっき性をも劣化させるので0.5%を上限とした。

V, Ti, Nbは強度向上の目的で、V: 0.01~0.1%、Ti: 0.01~0.2%、Nb: 0.005~0.05%の範囲で添加することができる。また、Cr, Ni, Cuも強化元素として添加できるが1%以上では延性および化成処理性が劣化する。更に、Ca, REMは介在物制御と穴抜け性を改善できることからそれぞれCa: 0.0003~0.005%、REM: 0.0003~0.005%の範囲で添加することができる。更に、Bは焼入れ性とBN析出による有効Alを増加させる観点からB: 0.0003~0.002%添加することができる。

本発明において、鋼板の組織をフェライトとマルテンサイトの複合組織とする理由は強度・延性バランスに優れた鋼板を得るためである。フェライトとはポリゴナルフェライト、ベイニティックフェライトを指す。なお、焼鈍後の冷却により、一部ベイナイトが生成しても構わない。なお、オーステナイトが残存すると2次加工脆化や遅れ破壊性が悪化するため不可避免的に残存する堆積率で5%以下の残留オーステナイトを許容するが実質的には残留オーステナイトを含まない方が好ましい。

更に、本発明においては、溶融亜鉛めっき複合高強度鋼板の金属祖期において最大の特徴は、鋼中に面積率で5%以上60%以下の焼戻しマルテンサイトを有することである。この焼戻しマルテンサイトは、溶融亜鉛めっき処理後の冷却過程で生成したマルテンサイ

トがマルテンサイト変態点以下の冷却後、 $200 \sim 500^{\circ}\text{C}$ の加熱処理により焼戻され焼戻しマルテンサイト組織となる。ここで、焼戻しマルテンサイトの面積率が5%未満では組織間の硬度差が大きくなり過ぎて穴抜け率の向上が見られず、一方、60%超では鋼板強度が低下し過ぎるため焼戻しマルテンサイトの面積率は5%以上60%以下とした。更に、残留オーステナイトを5%以下として遅れ破壊や2次加工脆化の問題が生じないようにし、実質的にフェライトとマルテンサイトと焼戻しマルテンサイト組織を主相となり鋼板中にバランスよく存在することにより加工性と穴抜け率が改善されるものと考えられる。なお、溶融亜鉛めっき処理後にマルテンサイト変態点温度以下まで冷却した後、加熱・焼戻処理するのは、めっき前ではめっき工程により更に焼戻されてしまい、所望の焼戻しマルテンサイト量を得られないためである。

次に、本発明による溶融亜鉛めっき複合高強度鋼板の製造方法について説明する。本発明による溶融亜鉛めっき複合高強度鋼板の素材は上述した鋼成分組成を含むスラブを通常の熱延工程を経て製造された熱延鋼板を酸洗し、冷延後、連続溶融亜鉛めっきラインの加熱工程にて $A_{c_1} \sim A_{c_3} + 100^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で焼鈍される。この場合、焼鈍温度が A_{c_1} 未満の温度では鋼板組織が不均一になり、一方、 $A_{c_3} + 100^{\circ}\text{C}$ を超える温度ではオーステナイトが粗大化し、フェライト生成が抑制され延性が低下する。経済的観点からは上限の温度は 900°C 以下が望ましい。また、上記焼鈍における保持時間は層状組織を乖離するために30秒以上30分以下が望ましい。30分超の保持時間は前記効果が飽和し、生産性が低下する。このようにして焼鈍された鋼板は次いで冷却されるが、この冷却に際しては、 $1^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 以上、好ましくは $20^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 以上の冷却速度で $450 \sim 600^{\circ}\text{C}$ まで冷却される。冷却温度が 600°C 超では鋼

板中にオーステナイトが残留し易くなると共に、二次加工性、遅れ破壊性が劣化する。一方、450℃未満では、この後の溶融亜鉛めっき処理に対して温度が低くなり過ぎ、めっき処理に支障をきたすことになる。なお、冷却速度は1℃/s以上、好ましくは20℃/s以上とする。

このようにして焼鈍を施され、冷却された鋼板は、溶融亜鉛めっき処理の間で300～500℃の温度で60秒～20分保持する過時効処理を施しても差し支えない。この過時効処理はしない方が好ましいが、前述した条件程度の過時効処理であれば材質に大きな影響を与えることはない。

このようにして処理された鋼板は、次いで溶融亜鉛めっき処理が施されるが、このめっき処理は通常行われているめっき条件で差し支えない。溶融亜鉛めっき浴の温度は従来から適用されている条件でよく、例えば、440～500℃という条件が適用できる。また、溶融金属としては、亜鉛が主体であれば不可避免的にPb, Cd, Ni, Fe, Al, Ti, Nb, Mn等を含含有してよい。更に、めっき層の品質等を向上させるためにめっき層がMg, Ti, Mn, Fe, Ni, Co, Alを所定量含有していてもよい。また、溶融亜鉛めっき量としては鋼板片面当たり30～200g/m²とすることで種々の用途に適用することができる。なお、本発明においては、上記溶融亜鉛めっき処理後に合金化処理を施して合金化溶融亜鉛めっき鋼板として差し支えない。この場合、合金化処理条件としては470～600℃とすることで合金化溶融亜鉛めっき層内のFe濃度が適正化され、例えば、Feがmass%で7～15%に制御できる。

上記溶融亜鉛めっき処理後、或いは合金化溶融亜鉛めっき処理後、鋼板はマルテンサイト変態点温度以下まで冷却して鋼板内にマル

テンサイト組織を生成させる。マルテンサイト変態点 M_s は、 M_s ($^{\circ}\text{C}$) = $561 - 471 \times \text{C}(\%) - 33 \times \text{Mn}(\%) - 17 \times \text{Ni}(\%) - 17 \times \text{Cr}(\%) - 21 \times \text{Mo}(\%)$ で求められるが、 M_s ($^{\circ}\text{C}$) 以上ではマルテンサイトが生成しない。また、前記冷却における冷却速度は $1^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 以上が好ましい。確実にマルテンサイト組織を得るためには $3^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 以上の冷却速度が好ましい。

このように処理された鋼板は、次いで 200°C 以上 500°C 以下の温度で1秒～5分間保持された後、 $5^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 以上の冷却速度で 100°C 以下の温度まで冷却される。この加熱処理において、 200°C 未満の温度では焼戻しが起こらず、組織間の硬度差が大きくなり穴抜け率の向上が認められず、一方、 500°C 超では焼戻しされ過ぎて強度が低下する。この加熱工程は、連続溶融亜鉛めっきラインに連設されたもので、別のラインでも構わないが、連続溶融亜鉛めっきラインに連設されたラインの方が生産性の観点からは好ましい。また、前記保持時間が1秒未満では焼戻しが殆ど進展しないか不完全な状態となり穴抜け率の向上が認められない。また5分を超えると焼戻しは殆ど終了しているためにこれ以上の時間では効果は飽和する。更に、加熱後の冷却は、所定の焼戻しマルテンサイト量を維持するために $5^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 以上、好ましくは $15^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 以上の冷却速度で冷却される。

なお、本発明においては、耐食性を向上させるために、上述のような工程で製造された溶融亜鉛めっき鋼板、或いは合金化溶融亜鉛めっき鋼板の表層にクロメート処理、無機皮膜処理、化成処理、樹脂皮膜処理の何れか1種または2種以上の後処理を施すこともできる。

更に、本発明では、冷延後から溶融亜鉛めっき加熱工程の間で、 Ni 、 Fe 、 Co 、 Sn 、 Cu のうちの1種または2種以上を鋼板

片面当たり $0.01 \sim 2.0 \text{ g/m}^2$ 、好ましくは $0.1 \sim 1.0 \text{ g/m}^2$ のプレめっきを施すことが好ましい。プレめっきの方法は電気めっき、浸漬めっき、スプレーのよるめっきの何れも方法でも採用できる。めっき付着量は 0.01 g/m^2 未満ではめっきによる密着性向上の効果が得られず、 2.0 g/m^2 超ではコストがかかることから鋼板片面当たり $0.01 \sim 2.0 \text{ g/m}^2$ とした。なお、上記プレめっき前に酸洗処理を施してもよい。この酸洗処理で鋼板表面を活性化し、プレめっきのめっき密着性を向上させることもできる。更に、連続焼鈍工程で酸洗処理して鋼板表面に生成した Si, Mn 等の酸化物を除去することで、めっき密着性を改善する手段も効果的である。酸洗は、塩酸、硫酸など従来から適用されているものでよく、例えば、 $2 \sim 20\%$ の酸洗液濃度で、 $20 \sim 90^\circ\text{C}$ の温度での酸洗条件が適用できる。また、浸漬、電解、スプレーなど、設備に応じた酸洗方法を適用することができる。酸洗時間は酸濃度にも依存するが $1 \sim 20$ 秒間が好ましい。

更に、めっき密着性を向上させるために、めっき前の鋼板表層近傍に内部酸化層や粒界酸化物を生成させて Mn, Si の表面濃化を防止したり、溶融亜鉛めっき加熱工程の入側の清浄設備にて研削ブラシによる表面研削を行うことも好ましい。

実施例 1

表 1 に示した成分組成を有する鋼を真空溶解炉にて溶解・鑄造した鋼スラブを 1200°C に再加熱後、熱間圧延において 880°C の温度で仕上げ圧延を行い熱延鋼板とした後、冷却し、 600°C の温度に 1 時間保持することで熱延の巻き取り熱処理を再現した。得られた熱延鋼板を研削によりスケール除去し、 70% の圧下率で冷間圧延を施し、その後連続焼鈍シミュレーターを用い、 800°C の温

度に加熱後、その温度に100秒間保持する連続焼鈍を行い、引き続き5℃/sで650℃まで冷却後、460℃にて熔融亜鉛めっきを施し、520℃の温度で合金化処理を実施した。次いで、以下に述べる2種類の製造方法、すなわち、従来法と本発明方法にて亜鉛めっき鋼板を製造した。

(1) 比較例：その後、10℃/sにて常温まで冷却。

(2) 本発明例：その後、10℃/sにてマルテンサイト変態点以下まで冷却後、300℃の温度で60秒の加熱を行い、次いで20℃/sの冷却速度で100℃以下まで冷却。

その結果を表2、表3に示した。

なお、表2、表3において示す引張強度(TS)、穴拡張率、金属組織、めっき密着性、めっき外観、合格判定は以下に記述する通りである。

・引張強度：JIS5号引張試験片のL方向引張にて評価した。

・穴拡張率：日本鉄鋼連盟規格、JFST1001-1996穴拡張試験方法を採用。10mmφの打ち抜き穴（ダイ内径10.3mm、クリアランス12.5%）に頂角60°の円錐ポンチを打ち抜き穴のバリが外側になる方向に20mm/minで押し拡張成形する。

$$\text{穴拡張率} : \lambda (\%) = \{ (D - D_0) / D_0 \} \times 100$$

D：亀裂が板厚を貫通したときの
穴径（mm）

D₀：初期穴径（mm）

・金属組織：光学顕微鏡での観察、およびフェライトはナイタールエッチング、マルテン

サイトはレペラーエッチングにて観察。

焼戻しマルテンサイト面積率の定量化はレペラーエッ

チングで試料を研磨（アルミナ仕上げ）し、腐食液（純水、ピロ亜硫酸ナトリウム、エチルアルコール、ピクリン酸の混合液）に10秒間浸漬後、再度研磨し、水洗後この試料を冷風にて乾燥させ、その後、試料の組織を1000倍にて $100\mu\text{m} \times 100\mu\text{m}$ の領域をルーゼックス装置により面積測定して焼戻しマルテンサイトの面積%を決定した。表2、表3では、この焼戻しマルテンサイト面積率を焼戻しマルテンサイト面積%とした。

・めっき密着性：60°V曲げ試験で曲げ部のめっき剥離状況から評価。

◎：めっき剥離小（剥離幅3mm未満）

○：実用上差し支えない程度の軽微な剥離

（剥離幅3mm以上7mm未満）

△：相当量の剥離が見られるもの

（剥離幅7mm以上10mm未満）

×：剥離が著しいもの（剥離幅10mm以上）

めっき密着性は◎、○を合格とした。

・めっき外観：目視観察

◎：不めっきやムラがなく均一外観

○：不めっきがなく実用上差し支えない程度の外観ムラ

△：外観ムラが著しいもの

×：不めっきが発生、かつ外観ムラが著しいもの

めっき外観は◎、○を合格とした。

・合格：TS $\geq 540\text{MPa}$ 、TS \times El $\geq 18,000$

穴拡張率：TS $< 980\text{MPa}$ ・・・50%以上を合格

$T S \geq 980 \text{ MPa} \cdots 40\% \text{以上を合格}$

表 1 / 成分

鋼種	TS狙い	C	Si	Mn	P	S	N	Al	Mo	V
A	400	0.032	0.102	1.96	0.022	0.004	0.0050	0.033		
B	400	0.048	0.081	2.21	0.012	0.003	0.0060	0.050		
C	480	0.018	0.176	1.31	0.032	0.005	0.0070	0.810		
D	500	0.018	0.112	2.35	0.043	0.006	0.0100	0.990		
E	540	0.027	0.074	2.87	0.016	0.003	0.0050	0.430		
F	550	0.030	0.177	1.11	0.016	0.009	0.0050	0.950		
G	560	0.032	0.186	2.78	0.029	0.006	0.0030	0.930		
H	570	0.044	0.100	2.34	0.039	0.002	0.0080	0.300		
I	580	0.058	0.171	2.06	0.056	0.007	0.0030	0.970		
J	580	0.058	0.160	0.17	0.033	0.002	0.0080	0.900	0.180	
K	590	0.071	0.196	1.42	0.037	0.003	0.0050	0.550		
L	640	0.082	0.089	1.15	0.016	0.004	0.0050	1.140		
M	680	0.082	0.081	2.93	0.040	0.001	0.0030	1.050		
N	700	0.093	0.055	1.84	0.007	0.006	0.0070	0.500		
O	760	0.100	0.013	0.70	0.002	0.080	0.0040	0.810		
P	780	0.110	0.122	2.64	0.057	0.009	0.0020	0.730		
Q	800	0.120	0.084	0.17	0.010	0.010	0.0040	0.870		
R	840	0.120	0.148	0.19	0.016	0.008	0.0060	1.000		
S	900	0.134	0.047	0.19	0.042	0.010	0.0070	1.110		
T	920	0.140	0.042	1.71	0.021	0.006	0.0050	0.780		
U	950	0.144	0.076	0.89	0.033	0.011	0.0060	0.580	0.190	
V	950	0.142	0.116	0.27	0.046	0.007	0.0060	0.850	0.250	
W	980	0.147	0.122	0.92	0.035	0.009	0.0070	0.680	0.270	
X	980	0.150	0.107	1.76	0.059	0.006	0.0090	0.880		
Y	1280	0.210	0.153	1.20	0.025	0.005	0.0020	0.780		
Z	1320	0.235	0.176	2.73	0.051	0.008	0.0040	0.850		
AA	950	0.122	0.275	0.27	0.046	0.007	0.0060	0.650		
AB	1180	0.152	0.118	1.95	0.055	0.008	0.0090	0.720	0.280	
AC	1180	0.150	0.107	2.99	0.059	0.006	0.0090	0.880		
AD	1200	0.210	0.299	1.20	0.025	0.005	0.0020	0.600		0.050
AE	1350	0.250	0.233	1.36	0.039	0.009	0.0080	0.750	0.270	
AF	1480	0.289	0.186	2.06	0.052	0.004	0.0080	0.910		
AG	780	0.095	0.247	2.09	0.008	0.007	0.0029	0.892		
AH	780	0.101	0.226	2.68	0.006	0.008	0.0080	1.712		
AI	1130	0.261	0.276	0.43	0.043	0.009	0.0090	0.815		0.050
AJ	1470	0.300	0.289	0.47	0.038	0.005	0.0005	1.391		
AK	1570	0.295	0.395	0.52	0.040	0.004	0.0032	0.212	0.150	
AL	1570	0.298	0.526	0.88	0.049	0.006	0.0069	0.106		
AM	310	0.009	0.202	0.43	0.007	0.010	0.0063	1.778		
AN	1570	0.320	0.113	2.92	0.003	0.006	0.0007	0.462		
AO	980	0.166	0.607	2.64	0.056	0.009	0.0049	0.422		0.050
AP	880	0.113	0.083	0.09	0.049	0.001	0.0006	0.527		
AQ	1180	0.164	0.285	3.44	0.020	0.004	0.0041	1.247	0.072	
AR	780	0.125	0.267	2.06	0.070	0.003	0.0009	0.337		
AS	540	0.058	0.131	2.50	0.002	0.020	0.0059	0.377		
AT	540	0.026	0.145	0.15	0.011	0.010	0.0200	0.273		
AU	720	0.099	0.188	0.45	0.046	0.002	0.0030	0.009		
AV	880	0.130	0.186	2.39	0.051	0.006	0.0030	2.010		

表 1 (つづき)

鋼種	Ti	Nb	Cu	Ni	Cr	Ca	B	REM	区分
A									本発明成分
B									本発明成分
C		0.040							本発明成分
D	0.040								本発明成分
E									本発明成分
F									本発明成分
G									本発明成分
H									本発明成分
I									本発明成分
J									本発明成分
K									本発明成分
L								0.0020	本発明成分
M							0.0010		本発明成分
N									本発明成分
O						0.0030			本発明成分
P									本発明成分
Q					0.060				本発明成分
R									本発明成分
S			0.010	0.010					本発明成分
T									本発明成分
U									本発明成分
V									本発明成分
W									本発明成分
X									本発明成分
Y									本発明成分
Z		0.020							本発明成分
AA									本発明成分
AB									本発明成分
AC	0.060								本発明成分
AD									本発明成分
AE									本発明成分
AF									本発明成分
AG									本発明成分
AH									本発明成分
AI									本発明成分
AJ									本発明成分
AK	0.045								本発明成分
AL			0.030	0.040					本発明成分
AM									比較成分例
AN			0.020	0.025				0.0030	比較成分例
AO						0.0030			比較成分例
AP	0.022	0.027					0.0010		比較成分例
AQ									比較成分例
AR									比較成分例
AS		0.023			0.025				比較成分例
AT									比較成分例
AU									比較成分例
AV									比較成分例

表 2 / 製法①

実験番号	鋼種	TS (MPa)	EL (%)	TSxEL	(A)式				
					TS狙い値 (MPa)	(A)式左辺	A1	(A)式右辺	(A)式判定
1	A	409	44.1	18037	400	0.061	0.033	1.194	×
2	B	417	43.9	18306	400	0.075	0.050	1.257	×
3	C	476	37.9	18040	480	0.076	0.810	0.972	○
4	D	508	36.9	18745	500	0.137	0.990	1.164	○
5	E	551	33.0	18183	540	0.196	0.430	1.278	○
6	F	549	33.1	18172	550	0.133	0.950	0.969	○
7	G	568	32.5	18460	560	0.135	0.930	0.942	○
8	H	582	31.9	18566	570	0.203	0.300	1.200	○
9	I	591	30.9	18262	580	0.162	0.970	0.987	○
10	J	584	31.2	18221	580	0.170	0.900	1.020	○
11	K	605	29.9	18090	590	0.153	0.550	0.912	○
12	L	632	30.1	19023	640	0.268	1.140	1.233	○
13	M	688	28.7	19746	680	0.307	1.050	1.257	○
14	N	695	27.2	18904	700	0.341	0.500	1.335	○
15	O	743	24.8	18426	760	0.420	0.810	1.461	○
16	P	812	23.2	18838	780	0.361	0.730	1.134	○
17	Q	825	22.8	18810	800	0.404	0.870	1.248	○
18	R	852	21.5	18318	840	0.393	1.000	1.056	○
19	S	905	20.1	18191	900	0.512	1.110	1.359	○
20	T	899	20.5	18430	920	0.532	0.780	1.374	○
21	U	952	19.0	18088	950	0.534	0.580	1.272	○
22	V	934	19.5	18213	950	0.506	0.850	1.152	○
23	W	987	19.1	18852	980	0.527	0.680	1.134	○
24	X	1024	18.2	18637	980	0.537	0.880	1.179	○
25	Y	1320	14.9	19668	1280	0.754	0.780	1.041	○
26	Z	1400	13.5	18900	1320	0.771	0.850	0.972	○
27	AA	965	19.9	19204	950	0.397	0.650	0.675	○
28	AB	1206	15.2	18331	1180	0.695	0.720	1.146	○
29	AC	1230	15.8	19434	1180	0.703	0.880	1.179	○
30	AD	1220	15.3	18666	1200	0.587	0.600	0.603	○
31	AE	1364	13.4	18278	1350	0.757	0.750	0.801	×
32	AF	1520	12.2	18544	1480	0.897	0.910	0.942	○
33	AG	795	22.5	17888	780	0.275	0.892	0.759	×
34	AH	825	20.9	17243	780	0.290	1.712	0.822	×
35	AI	1158	15.1	17486	1130	0.545	0.815	0.672	×
36	AJ	1476	12.2	18007	1470	0.817	1.391	0.633	×
37	AK	1584	11.4	18058	1570	0.827	0.212	0.315	×
38	AL	1603	11.3	18114	1570	0.737	0.106	-0.078	×
39	AM	335	33.2	11122	310	-0.083	1.778	0.894	×
40	AN	1623	7.8	12659	1570	1.021	0.462	1.161	×
41	AO	985	17.5	17238	980	0.192	0.422	-0.321	×
42	AP	885	18.5	16373	880	0.471	0.527	1.251	○
43	AQ	1235	10.2	12597	1180	0.580	1.247	0.645	×
44	AR	795	20.1	15980	780	0.261	0.337	0.699	○
45	AS	587	26.5	15556	540	0.157	0.377	1.107	○
46	AT	557	31.2	17378	540	0.147	0.273	1.065	○
47	AU	750	22.2	16650	720	0.266	0.009	0.936	×
48	AV	899	18.6	16721	880	0.400	2.010	0.942	×

表 2 (つづき)

実験番号	焼戻マルテン サイト面積 (%)	穴拡張率 (%)	めっき 密着性	めっき 外観	区分
1	<5%	80	◎	◎	比較例
2	<5%	77	◎	◎	比較例
3	<5%	73	○	◎	比較例
4	<5%	70	◎	◎	比較例
5	<5%	66	◎	◎	比較例
6	<5%	65	○	◎	比較例
7	<5%	63	○	◎	比較例
8	<5%	61	◎	◎	比較例
9	<5%	60	○	○	比較例
10	<5%	62	○	○	比較例
11	<5%	58	○	◎	比較例
12	<5%	60	◎	◎	比較例
13	<5%	58	◎	◎	比較例
14	<5%	56	◎	◎	比較例
15	<5%	55	◎	◎	比較例
16	<5%	54	○	◎	比較例
17	<5%	53	◎	◎	比較例
18	<5%	51	○	◎	比較例
19	<5%	50	◎	◎	比較例
20	<5%	49	◎	◎	比較例
21	<5%	44	○	◎	比較例
22	<5%	47	○	◎	比較例
23	<5%	46	○	◎	比較例
24	<5%	45	○	◎	比較例
25	<5%	38	○	○	比較例
26	<5%	37	○	○	比較例
27	<5%	48	○	○	比較例
28	<5%	39	○	○	比較例
29	<5%	41	◎	◎	比較例
30	<5%	40	○	○	比較例
31	<5%	37	○	○	比較例
32	<5%	35	○	○	比較例
33	<5%	54	○	○	比較例
34	<5%	52	○	○	比較例
35	<5%	41	○	○	比較例
36	<5%	35	○	○	比較例
37	<5%	34	○	○	比較例
38	<5%	33	○	○	比較例
39	<5%	64	○	○	比較例
40	<5%	27	○	◎	比較例
41	<5%	47	△	△	比較例
42	<5%	45	◎	◎	比較例
43	<5%	30	△	△	比較例
44	<5%	50	○	○	比較例
45	<5%	56	○	◎	比較例
46	<5%	60	○	◎	比較例
47	<5%	50	○	○	比較例
48	<5%	49	×	×	比較例

表 3 / 製法②

実験番号	鋼種	TS (MPa)	EL (%)	TSxEL	(A)式				
					TS狙い値 (*)(MPa)	(A)式左辺	A1	(A)式右辺	(A)式判定
1	A	376	48.1	18087	360	0.028	0.033	1.194	○
2	B	379	48.3	18325	360	0.042	0.050	1.257	○
3	C	443	42.4	18791	440	0.043	0.810	0.972	○
4	D	467	40.2	18798	460	0.103	0.990	1.164	○
5	E	501	36.3	18201	500	0.163	0.430	1.278	○
6	F	511	37.1	18928	510	0.100	0.950	0.969	○
7	G	523	35.4	18512	520	0.102	0.930	0.942	○
8	H	530	35.1	18584	530	0.170	0.300	1.200	○
9	I	550	34.6	19022	540	0.129	0.970	0.987	○
10	J	537	34.0	18272	530	0.128	0.900	1.020	○
11	K	551	32.9	18108	550	0.120	0.550	0.912	○
12	L	594	33.7	20028	590	0.227	1.140	1.233	○
13	M	633	31.3	19801	630	0.266	1.050	1.257	○
14	N	653	29.9	19547	650	0.300	0.500	1.335	○
15	O	706	27.8	19606	700	0.370	0.810	1.461	○
16	P	747	25.3	18891	740	0.328	0.730	1.134	○
17	Q	767	25.1	19243	760	0.371	0.870	1.248	○
18	R	809	24.1	19490	800	0.360	1.000	1.056	○
19	S	860	22.3	19182	860	0.479	1.110	1.359	○
20	T	863	23.2	19992	860	0.483	0.780	1.374	○
21	U	895	21.1	18873	890	0.484	0.580	1.272	○
22	V	897	22.4	20107	890	0.457	0.850	1.152	○
23	W	928	21.2	19670	920	0.477	0.680	1.134	○
24	X	922	20.2	18618	920	0.488	0.880	1.179	○
25	Y	1228	16.8	20669	1220	0.704	0.780	1.041	○
26	Z	1274	15.5	19779	1260	0.721	0.850	0.972	○
27	AA	907	22.1	20037	890	0.347	0.650	0.675	○
28	AB	1134	16.9	19127	1120	0.646	0.720	1.146	○
29	AC	1132	17.9	20204	1120	0.653	0.880	1.179	○
30	AD	1147	17.6	20178	1140	0.537	0.600	0.603	○
31	AE	1296	14.9	19274	1290	0.707	0.750	0.801	○
32	AF	1429	13.5	19349	1420	0.847	0.910	0.942	○
33	AG	731	25.4	18596	730	0.234	0.892	0.759	×
34	AH	751	24.0	18044	740	0.257	1.712	0.822	×
35	AI	1077	17.4	18701	1070	0.495	0.815	0.672	×
36	AJ	1402	13.8	19331	1400	0.759	1.391	0.633	×
37	AK	1457	12.7	18440	1450	0.728	0.212	0.315	×
38	AL	1459	12.5	18297	1450	0.637	0.106	-0.078	×
39	AM	312	37.2	11585	300	-0.091	1.778	0.894	×
40	AN	1493	8.5	12695	1490	0.955	0.462	1.161	×
41	AO	896	19.3	17255	890	0.118	0.422	-0.321	×
42	AP	823	20.7	17054	820	0.421	0.527	1.251	○
43	AQ	1136	11.1	12632	1120	0.530	1.247	0.645	×
44	AR	723	22.1	15995	720	0.212	0.337	0.699	○
45	AS	546	29.7	16203	540	0.157	0.377	1.107	○
46	AT	512	34.0	17427	510	0.122	0.273	1.065	○
47	AU	683	24.4	16667	680	0.233	0.009	0.936	×
48	AV	809	20.3	16404	800	0.334	2.010	0.942	×

*: 焼戻を考慮した修正TS狙い値

表3 (つづき)

実験番号	焼戻マレン サイト面積 (%)	穴拡げ率 (%)	めっき 密着性	めっき 外観	区分
1	5.2	94	◎	◎	本発明例
2	5.3	91	◎	◎	本発明例
3	6.4	86	○	◎	本発明例
4	6.7	82	◎	◎	本発明例
5	7.8	77	◎	◎	本発明例
6	9.0	76	○	◎	本発明例
7	9.7	74	○	◎	本発明例
8	11.4	72	◎	◎	本発明例
9	14.6	71	○	○	本発明例
10	13.5	72	○	○	本発明例
11	17.2	68	○	◎	本発明例
12	20.3	71	◎	◎	本発明例
13	21.1	67	◎	◎	本発明例
14	21.5	66	◎	◎	本発明例
15	22.3	65	◎	◎	本発明例
16	24.6	63	○	◎	本発明例
17	21.1	61	◎	◎	本発明例
18	21.6	60	○	◎	本発明例
19	22.8	59	◎	◎	本発明例
20	24.3	58	◎	◎	本発明例
21	25.2	52	○	◎	本発明例
22	25.0	56	○	◎	本発明例
23	26.2	59	○	◎	本発明例
24	25.9	54	○	◎	本発明例
25	42.7	45	○	○	本発明例
26	45.5	45	○	○	本発明例
27	22.3	57	○	○	本発明例
28	26.9	46	○	○	本発明例
29	26.7	49	◎	◎	本発明例
30	43.0	47	○	○	本発明例
31	47.6	45	○	○	本発明例
32	50.4	41	○	○	本発明例
33	20.9	64	○	○	本発明例
34	22.5	62	○	○	本発明例
35	47.6	49	○	○	本発明例
36	55.3	42	○	○	本発明例
37	58.7	40	○	○	本発明例
38	59.5	49	○	○	本発明例
39	<5%	75	○	○	比較例
40	65.3	36	○	◎	比較例
41	31.2	57	△	△	比較例
42	25.1	54	◎	◎	比較例
43	38.0	37	△	△	比較例
44	21.4	59	○	○	比較例
45	12.1	66	○	◎	比較例
46	8.5	71	○	◎	比較例
47	22.2	59	○	○	比較例
48	22.4	57	×	×	比較例

実施例 1 から分かるように、表 3 に記載した本発明例は表 2 に記載した同じ実験番号の比較例に対し、焼戻しマルテンサイト量が増加したことにより穴抜け性が向上しているのが分かる。また、1 式を満たさない場合、合格条件は満足しているものの、他の同程度の T S の鋼種に比べ、伸びが悪く、その結果 T S × E 1 が低下する傾向にあることも分かる。

実施例 2

表 1 に記載の本発明成分範囲の L, A A, A J の鋼を真空溶解炉にて溶解・鋳造した鋼スラブを 1 2 0 0 °C に再加熱後、熱間圧延において 8 8 0 °C の温度で仕上げ圧延を行い熱延鋼板とした後、冷却し、6 0 0 °C の温度に 1 時間保持する巻取り熱処理を再現した。得られた熱延鋼板を研削によりスケール除去し、7 0 % の圧下率で冷間圧延後、下記の実験 1) ~ 5) の条件のプレめっき、酸洗を実施し、

実験 1) : (本発明例) 5 % 塩酸にて酸洗し、N i プレめっきを 0 . 5 g / m² を実施。

実験 2) : (本発明例) 酸洗なしで、N i プレめっきを 0 . 5 g / m² を実施。

実験 3) : (比較例) 5 % 塩酸にて酸洗し、N i プレめっきを 0 . 0 0 5 g / m² を実施。

実験 4) : (比較例) 5 % 塩酸にて酸洗し、プレめっきなし。

実験 5) : (本発明例) 酸洗なし、プレめっきなし。

その後、連続焼鈍シミュレーターを用い、8 0 0 °C の温度で 1 0 0 秒間の焼鈍を行い、引き続き 5 °C / s の冷却速度で 6 5 0 °C までの冷却し、その後 4 6 0 °C にて溶融亜鉛めっきを施し、5 2 0 °C の温度で合金化処理を行い、その後、1 0 °C / s の冷却速度でマルテンサイト変態点以下まで冷却後、3 0 0 °C の温度で 6 0 秒の加熱を

行い、その後、 $20^{\circ}\text{C}/\text{s}$ の冷却速度で常温まで冷却した。その後、圧下率1%でスキンプラス圧延を実施した。その結果を表4に示した。

表4 / 酸洗、プレメッキ条件差

実験番号	鋼種	めっき密着性	めっき外観	区分
1	L	◎	◎	本発明例
2	L	◎	◎	本発明例
3	L	△	×	比較例
4	L	×	×	比較例
5	L	◎	◎	本発明例
1	A A	◎	◎	本発明例
2	A A	◎	○	本発明例
3	A A	×	×	比較例
4	A A	×	×	比較例
5	A A	○	○	本発明例
1	A J	◎	◎	本発明例
2	A J	◎	○	本発明例
3	A J	×	×	比較例
4	A J	×	×	比較例
5	A J	○	○	本発明例

実施例2から分かるように、酸洗、プレめっき条件差では、実験1)、実験2)からプレめっきによりめっき密着性、めっき外観が大きく向上し、更にプレめっき前に酸洗があった方が好ましいことが分かる。また、実験3)によりプレめっきの量が少ないと効果がなく、更に実験4)により酸洗のみでは逆に悪化していることも分かる。酸洗のみの場合、却ってめっき密着性、めっき外観が悪化するのとは、表面が活性化し過ぎたまま連続溶融亜鉛めっきの加熱工程で加熱されるため、再度鋼板のSi、Mn等の酸化物が鋼板表面に発生してめっき性を悪化させるためと考えられる。

産業上の利用可能性

本発明によれば、自動車部品等に使用される成形性および穴抜き

性に優れた溶融亜鉛めっき複合高強度鋼板を提供することが可能となる。

請 求 の 範 囲

1. 質量%で、C : 0.01 ~ 0.3%、Si : 0.005 ~ 0.6%、Mn : 0.1 ~ 3.3%、P : 0.001 ~ 0.06%、S : 0.001 ~ 0.01%、Al : 0.01 ~ 1.8%、N : 0.0005 ~ 0.01%を含有し、残部Feおよび不可避免的不純物からなり、金属組織がフェライトと面積率で5%以上60%以下の焼戻しマルテンサイトからなることを特徴とする成形性および穴抜き性に優れた溶融亜鉛めっき複合高強度鋼板。

2. 前記溶融亜鉛めっき複合高強度鋼板が、質量%で、更に、Mo : 0.05 ~ 0.5%、V : 0.01 ~ 0.1%、Ti : 0.01 ~ 0.2%、Nb : 0.005 ~ 0.05%、Cu : 1.0%以下、Ni : 1.0%以下、Cr : 1.0%以下、Ca : 0.0003 ~ 0.005%、REM : 0.0003 ~ 0.005%、B : 0.0003 ~ 0.002%のうちの1種または2種以上を含有することを特徴とする請求項1記載の成形性および穴抜き性に優れた溶融亜鉛めっき複合高強度鋼板。

3. 更に、前記溶融亜鉛めっき複合高強度鋼板が、Alを質量%で、0.25 ~ 1.8%の範囲で、Si, Alの質量%と、狙いの引張強度(TS)が下記1式を満足することを特徴とする請求項1または2記載の成形性および穴抜き性に優れた溶融亜鉛めっき複合高強度鋼板。

$$(0.0012 \times [\text{TS 狙い値}] - 0.29 - [\text{Si}]) / 1.45 < \text{Al} < 1.5 - 3 \times [\text{Si}] \cdots 1 \text{式}$$

[TS 狙い値] : 鋼板の引張強度設計値(MPa)、[Si] : Si質量%、Al : Al質量%

4. 質量%で、C : 0.01 ~ 0.3%、Si : 0.005 ~ 0

． 6 %、Mn : 0 . 1 ~ 3 . 3 %、P : 0 . 0 0 1 ~ 0 . 0 6 %、S : 0 . 0 0 1 ~ 0 . 0 1 %、Al : 0 . 0 1 ~ 1 . 8 %、N : 0 . 0 0 0 5 ~ 0 . 0 1 %を含有し、残部Feおよび不可避免的不純物からなるスラブを熱延後冷延し、熔融亜鉛めっき加熱工程にてAc₁ ~ Ac₃ + 1 0 0 °Cの温度に加熱し、3 0 秒 ~ 3 0 分保持後、1 °C / s 以上の冷却速度で4 5 0 ~ 6 0 0 °Cの温度に冷却し、次いでこの温度で熔融亜鉛めっき処理を施し、その後1 °C / s 以上の冷却速度でマルテンサイト変態点以下の温度まで冷却した後、2 0 0 °C以上5 0 0 °C以下の温度に1 秒 ~ 5 分保持した後、5 °C / s 以上の冷却速度で1 0 0 °C以下まで冷却することによりフェライトと面積率で5 %以上6 0 %以下の焼戻しマルテンサイトからなる金属組織を有することを特徴とする成形性および穴抜け性に優れた熔融亜鉛めっき複合高強度鋼板の製造方法。

5 . 前記熔融亜鉛めっき処理後に、合金化処理を施すことを特徴とする請求項4記載の成形性および穴抜け性に優れた熔融亜鉛めっき複合高強度鋼板の製造方法。

6 . 前記亜鉛めっき層または合金化亜鉛めっき層上に、更に、クロメート処理、無機皮膜処理、化成処理、樹脂皮膜処理の何れか1種または2種以上の後処理を施すことを特徴とする請求項4または5記載の成形性および穴抜け性に優れた熔融亜鉛めっき複合高強度鋼板の製造方法。

7 . 前記熔融亜鉛めっき複合高強度鋼板が、質量%で、更に、Mo : 0 . 0 5 ~ 0 . 5 %、V : 0 . 0 1 ~ 0 . 1 %、Ti : 0 . 0 1 ~ 0 . 2 %、Nb : 0 . 0 0 5 ~ 0 . 0 5 %、Cu : 1 . 0 %以下、Ni : 1 . 0 %以下、Cr : 1 . 0 %以下、Ca : 0 . 0 0 0 3 ~ 0 . 0 0 5 %、REM : 0 . 0 0 0 3 ~ 0 . 0 0 5 %、B : 0 . 0 0 0 3 ~ 0 . 0 0 2 %のうちの1種または2種以上を含有する

ことを特徴とする請求項 4 ～ 6 の何れかの項に記載の成形性および穴抜け性に優れた溶融亜鉛めっき複合高強度鋼板の製造方法。

8. 更に、前記溶融亜鉛めっき複合高強度鋼板が、A1 を質量 % で、0.25 ～ 1.8 % の範囲で、Si, A1 の質量 % と、狙いの引張強度 (TS) が下記 1 式を満足することを特徴とする請求項 4 ～ 7 の何れかの項に記載の成形性および穴抜け性に優れた溶融亜鉛めっき複合高強度鋼板の製造方法。

$$(0.0012 \times [\text{TS 狙い値}] - 0.29 - [\text{Si}]) / 1.45 < \text{A1} < 1.5 - 3 \times [\text{Si}] \cdots 1 \text{ 式}$$

[TS 狙い値] : 鋼板の引張強度設計値 (MPa)、[Si] : Si 質量 %、A1 : A1 質量 %

9. 前記冷延から溶融亜鉛めっき加熱工程の間に、Ni, Fe, Co, Sn, Cu のうちの 1 種または 2 種以上のプレめっきを鋼板片面当たり 0.01 ～ 2.0 g / m² 施すことを特徴とする請求項 4 ～ 8 の何れかの項に記載の成形性および穴抜け性に優れた溶融亜鉛めっき複合高強度鋼板の製造方法。

10. 前記プレめっきの前に鋼板を酸洗処理を施すことを特徴とする請求項 9 記載の成形性および穴抜け性に優れた溶融亜鉛めっき複合高強度鋼板の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/003805

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C22C38/00, 38/06, 38/58, C21D9/46, C23C2/02, 2/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C22C38/00-38/60, C21D9/46-9/48, C23C2/02, 2/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI (DIALOG)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 6-108152 A (Kobe Steel, Ltd.), 19 April, 1994 (19.04.94), Examples; Fig. 2 (Family: none)	1-5, 7, 8, 10 6, 9
Y	JP 5-331537 A (Nisshin Steel Co., Ltd.), 14 December, 1993 (14.12.93), Table 1 (Family: none)	9
Y	JP 2001-3150 A (Kawasaki Steel Corp.), 09 January, 2001 (09.01.01), Par. No. [0041] & WO 00/65119 A1 & AU 3987400 A & EP 1096029 A1 & KR 1043874 A & US 6423426 B1 & TW 489134 A	6



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 May, 2005 (18.05.05)

Date of mailing of the international search report

07 June, 2005 (07.06.05)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/003805

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 3587116 A (JFE Suchiru Kabushiki Kaisha), 10 November, 2004 (10.11.04), (Family: none)	1-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. ⁷ C 22 C 38 / 00, 38 / 06, 38 / 58, C 21 D 9 / 46, C 23 C 2 / 02, 2 / 06			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. ⁷ C 22 C 38 / 00-38 / 60, C 21 D 9 / 46-9 / 48, C 23 C 2 / 02, 2 / 06			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2005年 日本国実用新案登録公報 1996-2005年 日本国登録実用新案公報 1994-2005年			
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) WPI (DIALOG)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	
X	J P 6-108152 A (株式会社神戸製鋼所) 1994. 04. 19, 実施例, 図2 (ファミリーなし)	1-5, 7, 8, 10	
Y		6, 9	
Y	J P 5-331537 A (日新製鋼株式会社) 1993. 12. 14, 表1 (ファミリーなし)	9	
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		の日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献	
国際調査を完了した日 18. 05. 2005		国際調査報告の発送日 07. 6. 2005	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 佐藤 陽一	4 K 9731
		電話番号 03-3581-1101 内線	3435

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2001-3150 A (川崎製鉄株式会社) 2001. 01. 09, 0041 &WO 00/65119 A1&AU 3987400 A &EP 1096029 A1&KR 1043874 A &US 6423426 B1&TW 489134 A	6
A	JP 3587116 A (JFEスチール株式会社) 2004. 11. 10 (ファミリーなし)	1-10